

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 07 FEB 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

10 2004 006 817.8

**Anmeldetag:**

11. Februar 2004

**Anmelder/Inhaber:**

Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE

**Bezeichnung:**Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen  
in Suspension**IPC:**

C 08 F 2/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.****München, den 9. November 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag**

## Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen in Suspension

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen mit bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung in wenigstens zwei hintereinander geschalteten Reaktoren, in denen unterschiedliche Reaktionsbedingungen eingestellt werden, in Suspension.

Bei den bekannten Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen mit bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung werden Monomere und Wasserstoff in Gegenwart eines Suspensionsmittels und eines geeigneten Katalysators, vorzugsweise eines Ziegler Katalysators, zuerst in einem ersten Reaktor unter ersten Reaktionsbedingungen polymerisiert, dann in einen zweiten Reaktor überführt und dort unter zweiten Reaktionsbedingungen weiter polymerisiert, dann ggf. in einen weiteren Reaktor überführt und dort unter weiteren Reaktionsbedingungen weiter polymerisiert, und so fort, wobei sich die ersten Reaktionsbedingungen von den zweiten und den weiteren Reaktionsbedingungen insofern unterscheiden, als sie zu Polyolefinen mit jeweils unterschiedlichen Molmassen führen.

Die Gesamtausbeute, bezogen auf eingesetztes Monomer und Comonomer, bei den bekannten Polymerisationsverfahren in Suspension liegt in Abhängigkeit von einer optimal eingestellten Polymerisationsrezeptur im Bereich vom 96 bis 98 %. Durch einen der letzten Polymerisationsstufe nachgeschalteten Nachreaktor, in dem die bei den einzelnen Polymerisationsstufen anfallenden Abgabe noch einmal unter Reaktionsbedingungen nachbehandelt werden, lässt sich die Gesamtausbeute noch steigern und auf einen Wert im Bereich von 98 bis 99,5 % einstellen.

Ein Nachreaktor bedeutet aber immer eine zusätzliche Investition in beachtlicher Höhe und er neigt im Betrieb zu besonderer Störanfälligkeit, was in der Praxis als sehr nachteilig angesehen wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, das bekannte Verfahren der Polymerisation von Olefinen in Suspension so zu modifizieren, dass ein Nachreaktor

vermieden wird, dass aber trotzdem eine Gesamtausbeute, bezogen auf eingesetztes Olefinmonomer und -comonomer, von mehr als 98 %, vorzugsweise von mehr als 99 %, bei der Polymerisation erreicht werden kann.

5 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmale darin zu sehen sind, dass die aus allen hintereinander geschalteten Reaktoren austretenden Abgase gesammelt werden, dass die gesammelten Abgase dann mit einem Kompressor verdichtet werden, dass die verdichteten Abgase anschließend gekühlt werden, und dass das Kühlgut in eine  
10 gasförmige und eine flüssige Fraktion getrennt wird und dann die getrennten Fraktionen an unterschiedlichen Stellen wieder in das Polymerisationsverfahren zurückgeführt werden.

Vorzugsweise werden die gesammelten Abgase auf einen Druck im Bereich von 0,5  
15 bis 2,5 MPa, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 2,0 MPa, verdichtet und erhitzen sich dabei auf Temperaturen im Bereich von 30 bis 250 °C. Die Verdichtung der Abgase kann durch eine ein- oder mehrstufige Kompression erfolgen. Bei der mehrstufigen Kompression kann die Kühlung der Abgase nach den einzelnen Stufen durchgeführt werden.

20 Die verdichteten Abgase werden anschließend auf eine bevorzugte Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 °C, gekühlt. Dabei stellen sich bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 2,5 MPa eine flüssige und eine gasförmige Phase ein, die in einem Behälter gesammelt werden, aus dem sie  
25 anschließend getrennt entnommen werden können. Die Kühlung der verdichteten Abgase kann auch durch Berieselung mit bereits gekühlter flüssiger Phase in einem Gaswäscher durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren wird bevorzugt in Gegenwart eines  
30 Ziegler Katalysators durchgeführt. Das Einstellen der jeweiligen Molmasse der in den verschiedenen Reaktoren hergestellten Polymerfraktion erfolgt vorzugsweise über die Zugabe von Wasserstoff zu dem Reaktionsgemisch. Das Polymerisationsverfahren wird bevorzugt so durchgeführt, dass im ersten Reaktor die höchste Wasser-

stoffkonzentration und die niedrigste Comonomerkonzentration, bezogen auf die Menge an Monomer, eingestellt wird. In den nachgeschalteten weiteren Reaktoren wird nach und nach die Wasserstoffkonzentration reduziert und die Comonomerkonzentration verändert, jeweils wieder bezogen auf die Menge an Monomer. Als  
5 Monomer wird vorzugsweise Ethylen oder Propylen eingesetzt und als Comonomer ein Alpha-Olefin mit 4 bis 10 C-Atomen.

Als Suspensionsmittel eignen sich gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder ein Gemisch von diesen, das auch als Dieselöl bekannt ist.

10

Weil der Ziegler Katalysator im allgemeinen mit steigender Wasserstoffkonzentration eine Verringerung seiner Polymerisationsaktivität erleidet und weil eine verfahrensbedingte Verdünnung der Suspension mit steigendem Gesamtumsatz eintritt, besitzen die reagierenden Polymerpartikeln in ersten Reaktor die längste mittlere  
15 Verweilzeit. Deswegen wird im ersten Reaktor, verglichen mit den nachgeschalteten Reaktoren, der höchste Umsatz des zugegebenen Monomers zu Homopolymer oder des zugegebenen Monomers und Comonomers zu Copolymer erzielt.

20

In den beigefügten Abbildungen wird die Erfindung beispielhaft noch deutlicher Dargestellt.

**Abbildung 1** zeigt ein Fließschema einer Mehrstufenpolymerisation mit mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren.

25

**Abbildungen 2 A, 2 B, 2 C und 2 D** zeigen einzelne Fließschemata für die erfindungsgemäße Abgasfraktionierung.

In Abbildung 1 sind mit Bezugszeichen die hintereinander geschalteten Reaktoren R1, R2.x, R3.y und R4, mit  $x = 0, 1, 2, \dots$  und  $y = 0, 1, 2, \dots$ , kenntlich gemacht.

30

Dabei kann es sich erfindungsgemäß um füllstandsgeregelte Reaktoren handeln, in denen bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 1,6 MPa, bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 120 °C und bei guter Durchmischung mittels eines Rührers im Suspensionsmittel die Polymerisation durchgeführt wird. Der Inhalt der Reaktoren

kann über den Mantel gekühlt oder erwärmt werden, was in der Schemadarstellung weggelassen wurde. Alternativ können die Reaktoren auch an einen oder mehrere in der Abbildung ebenfalls nicht dargestellte Außenkühlerkreisläufe angeschlossen sein, im Bereich derer der über Pumpen umgewälzte Reaktorinhalt erwärmt oder gekühlt wird.

Der Austrag des Inhalts eines Reaktors in den nächstfolgenden, nachgeschalteten Reaktor oder in die Produktaufbereitung P kann direkt durch ein regelbares Ventil kontinuierlich oder diskontinuierlich vorgenommen werden, wenn die Druckdifferenz zwischen den jeweiligen Reaktoren oder der Produktaufbereitung P dies zulässt. Der Austrag kann aber auch druckseitig von einem oder mehreren der bereits erwähnten Außenkühlerkreisläufe durch ein regelbares Ventil erfolgen.

Mit den Bezugszeichen F1 und F2.x, mit  $x = 0, 1, 2, \dots$ , sind füllstandsgeregelte Zwischenbehälter bezeichnet, in denen ein definierter Druck und eine definierte Temperatur herrscht. Diese Zwischenbehälter F1 und F2.x dienen der teilweisen Entgasung der Reaktionsmischung. Wasserstoff und Inertgase, die beispielsweise aus Überlagerungen von Vorratsbehältern für Suspensionsmittel oder Comonomer in Lösung gehen oder als Nebenbestandteile mit dem Monomer eingespeist oder durch Nebenreaktionen in den Reaktoren R1 und R2.x gebildet wurden, können in den Zwischenbehältern F1 und F2.x entfernt werden, um die genaue Kontrolle über die Reaktionsbedingungen bei der Polymerisation im nachgeschalteten Reaktor R2.x und R3.y zu ermöglichen. Die Zwischenbehälter F1 und F2.x können mit oder ohne Rührvorrichtung betrieben werden. Die Zwischenbehälter F1 und F2.x können einen Außenmantel für Kühlung oder Temperatureinstellung besitzen, sie können aber auch an Außenkühlkreisläufe angeschlossen sein.

Der Austrag des Inhalts der Zwischenbehälter F1 und F2.x in die nächstfolgenden, nachgeschalteten Reaktoren R2.x und R3.y kann direkt durch ein regelbares Ventil kontinuierlich oder diskontinuierlich vorgenommen werden, wenn die Druckdifferenz zwischen dem jeweiligen Zwischenbehälter F1 und F2.x den jeweiligen Reaktoren R2.x und R3.y das zulässt. Der Austrag kann aber auch druckseitig von einem oder



mehreren der bereits erwähnten pumpenbetriebenen Außenkühlerkreisläufe durch ein regelbares Ventil erfolgen.

Mit Bezugszeichen E1, E2.x und E3.y, mit  $x = 0, 1, 2, \dots$  und  $y = 1, 2, 3, \dots$ , sind die Stoffströme in die Reaktoren R1, R2.x und R3.y deutlich gemacht. Dabei setzen sich die Stoffströme E1, E2.x und E3.y in die Reaktoren R1, R2.x und R3.y aus unterschiedlichen Anteilen an Suspensionsmittel, Katalysator, Cokatalysator, Monomer, Comonomer, Wasserstoff und Inertgasen zusammen, wobei der Anteil einer oder mehrerer Einzelkomponenten durchaus auch Null sein kann. Die Einzelkomponenten der Stoffströme E1, E2.x und E3.y können einzeln oder vermischt an einer oder an mehreren Stellen über regelbare Ventile kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktoren R1, R2.x und R3.y eingespeist werden.

Mit Bezugszeichen A1, A2.x, A3.y und A4, mit  $x = 0, 1, 2, \dots$  und  $y = 0, 1, 2, \dots$ , sind in Abbildung 1 Abgasströme bezeichnet, die über nicht dargestellte regelbare Ventile kontinuierlich oder diskontinuierlich aus den Gasphasen der Reaktoren R1, R2.x, R3.y und R4 abgezweigt werden. Die in der Abbildung nicht dargestellten Abgasleitungen können zwischen den Reaktoren R1, R2.x, R3.y und R4 und dem regelbaren Ventil zusätzlich eine Kühlvorrichtung enthalten. Die Bestandteile der Abgasströme A1, A2.x, A3.y und A4 sind unterschiedliche Mengen an Wasserstoff, an Inertgas, an nicht umgesetztem Monomer oder Comonomer oder an verdampftem Suspensionsmittel, wobei einer oder mehrere Bestandteile ggf. auch nur in ganz geringer Menge vorliegen oder ganz fehlen können.

In den Abbildungen 2 A, 2 B, 2 C und 2 D ist schematisch dargestellt, wie mit den Abgasströmen A1, A2.x, A3.y, A4 und A5 erfindungsgemäß verfahren wird. Mit gleichen Bezugszeichen sind die Abgasströme A1, A2.x, A3.y und A4 bezeichnet, die auch in Abbildung 1 so bezeichnet wurden. Mit dem Bezugszeichen A5 werden die gesamten Abgase bezeichnet, die in der nicht im Detail dargestellten Produktaufbereitung P anfallen. In einem mit Bezugszeichen R5 bezeichneten Behälter werden zunächst alle Abgasströme A1, A2.x, A3.y, A4 und A5 zusammengeführt und vermischt. Der Behälter R5 kann auch noch bei Bedarf zusätzliche Gasströme an

gasförmigem oder verdampftem Monomer M oder Inertgas I aus einem möglichen Kompressorumfang aus einer vorgeschalteten Druckstufe aufnehmen.

Von Behälter R5 werden die gesammelten Abgase über die Leitung Q zur Kompression 10 und anschließend zur Kühlung 11 weitergeleitet und gelangen von da in den Druckbehälter R6, der in der Darstellung mit einem außenseitigen Kühlmantel 12 versehen ist. Die Kühlung 11 kann dabei ein oder mehrere Kühlaggregate umfassen, mit denen eine stufenweise Kühlung möglich ist. Im Druckbehälter R6 können erfindungsgemäß Bedingungen eingestellt werden, um die in den Abgasströmen A1, A2.x, A3.y, A4 und A5 enthaltenen Einzelkomponenten Comonomer und verdampf-  
tes Suspensionsmittel praktisch vollständig zu verflüssigen. So erfolgt im Druckbehälter R6 erfindungsgemäß die Fraktionierung der Abgase in eine gasförmige Phase G1, in der Inertgas, Wasserstoff und Monomer angereichert sind, und in eine flüssige Phase L, die vorwiegend Comonomer und Suspensionsmittel enthält.

In einer in Abbildung 2 C dargestellten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Kühlung der verdichteten Abgase in einem Gaswäscher W durch Berieselung mit bereits gekühlter, flüssiger Phase erfolgen. Die flüssige Phase wird hierbei über die Pumpe 13 umgepumpt und in der Kühlung 11 gekühlt. Der Druckbehälter R6 dient dann als Ausgleichsbehälter für die flüssige Phase mit der Leitung S zur Erstbefüllung.

Die gasförmige Phase G1 wird kontinuierlich oder diskontinuierlich über nicht dargestellte regelbare Ventile in den Reaktor R1 der ersten Reaktionsstufe zurückgeführt, während die flüssige Phase L als Gesamtstrom in einen der dem ersten Reaktor R1 nachgeschalteten Reaktoren R2.x oder R3.y zugeleitet wird. In einer weiteren Variante der Erfindung kann die flüssige Phase L auch in Teilstöme L2.x und L3.y aufgeteilt werden und kontinuierlich oder diskontinuierlich mehreren Reaktoren R2.x und R3.y zugeführt werden.

In einer in Abbildung 2 B dargestellten, weiter bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Abgasstrom A1 aus der ersten Reaktionsstufe in Reaktor R1 separat aus dem Kreislauf abgezweigt werden. Der Abgasstrom A1

FR6162

- 7 -

enthält besonders viel Wasserstoff und Inertgas und ist besonders arm an Monomer und Comonomer. Mit dieser Variante ist es somit möglich, aus dem gesamten Polymerisationsverfahren an einer Stelle gezielt Wasserstoff und Inertgas zu entfernen.

5

Die Abbildung 2 D zeigt noch einmal die bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einsatz des Gaswäschers W aber ohne den Abgasstrom A1 aus dem ersten Reaktor R1.

10

Durch das erfindungsgemäße Verfahren der Abgasführung im Kreislauf können die eingesetzten Mengen an Monomer und Comonomer besser ausgenutzt werden, und die Gesamtausbeute an Polymer, bezogen auf eingesetztes Monomer und Comonomer steigt auf einen Wert oberhalb von 98 % an, vorzugsweise auf bis zu 99,75 %.

15

20

\* \* \* \* \*



Patentansprüche

1. kontinuierliches Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen mit bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung in wenigstens zwei hintereinander geschalteten Reaktoren R1, R2.x, R3.y, in denen unterschiedliche Reaktionsbedingungen eingestellt werden, in Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass die aus allen hintereinander geschalteten Reaktoren austretenden Abgase A1, A2.x, A3.y, A4 und A5 gesammelt werden, dass die gesammelten Abgase dann in einer Kompression 10 verdichtet werden, dass die verdichteten Abgase anschließend gekühlt werden, und dass das Kühlgut in eine gasförmige und eine flüssige Fraktion getrennt wird und dann die getrennten Fraktionen an unterschiedlichen Stellen wieder in das Polymerisationsverfahren zurückgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesammelten Abgase A1, A2.x, A3.y, A4 und A5 auf einen Druck im Bereich von 0,5 bis 2,5 MPa, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 2,0 MPa, verdichtet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die verdichteten Abgase sich auf Temperaturen im Bereich von 30 bis 250 °C erhitzen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die verdichteten Abgase auf eine bevorzugte Temperatur im Bereich von 0 bis 100 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50 °C, gekühlt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sich das Kühlgut bei einem Druck im Bereich von 0,5 bis 2,5 MPa in eine flüssige Phase L und eine gasförmige Phase G1 trennt, die in einem Druckbehälter R6 gesammelt und dort dann getrennt entnommen werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es in Gegenwart eines Ziegler Katalysators durchgeführt wird, wobei das Einstellen der jeweiligen Molmasse der in den verschiedenen Reaktoren R1, R2.x, R3.y und R4 hergestellten Polymerfraktion über die Zugabe von Wasserstoff zu dem Reaktionsgemisch erfolgt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Reaktor R1 die höchste Wasserstoffkonzentration und die niedrigste Comonomerkonzentration, bezogen auf die Menge an Monomer, eingestellt wird und dass den nachgeschalteten weiteren Reaktoren R2.x, R3.y und R4 nach und nach die Wasserstoffkonzentration reduziert und die Comonomerkonzentration erhöht wird, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Monomer.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Monomer Ethylen oder Propylen eingesetzt wird und als Comonomer ein Alphaolefin mit 4 bis 10 C-Atomen in einer Menge von 0 bis 10 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an resultierendem Polymer.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Suspensionsmittel gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder ein Gemisch von diesen eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem gesamten Polymerisationsverfahren an einer Stelle gezielt Wasserstoff und Inertgas entfernt wird, indem der Abgasstrom A1 aus der ersten Reaktionsstufe in Reaktor R1 separat aus dem Kreislauf der anderen Abgasströme A2.x, A3.y, A4 und A5 abgezweigt wird, wobei der Abgasstrom A1 besonders viel Wasserstoff und Inertgas enthält und besonders arm an Monomer und Comonomer ist.

## Zusammenfassung

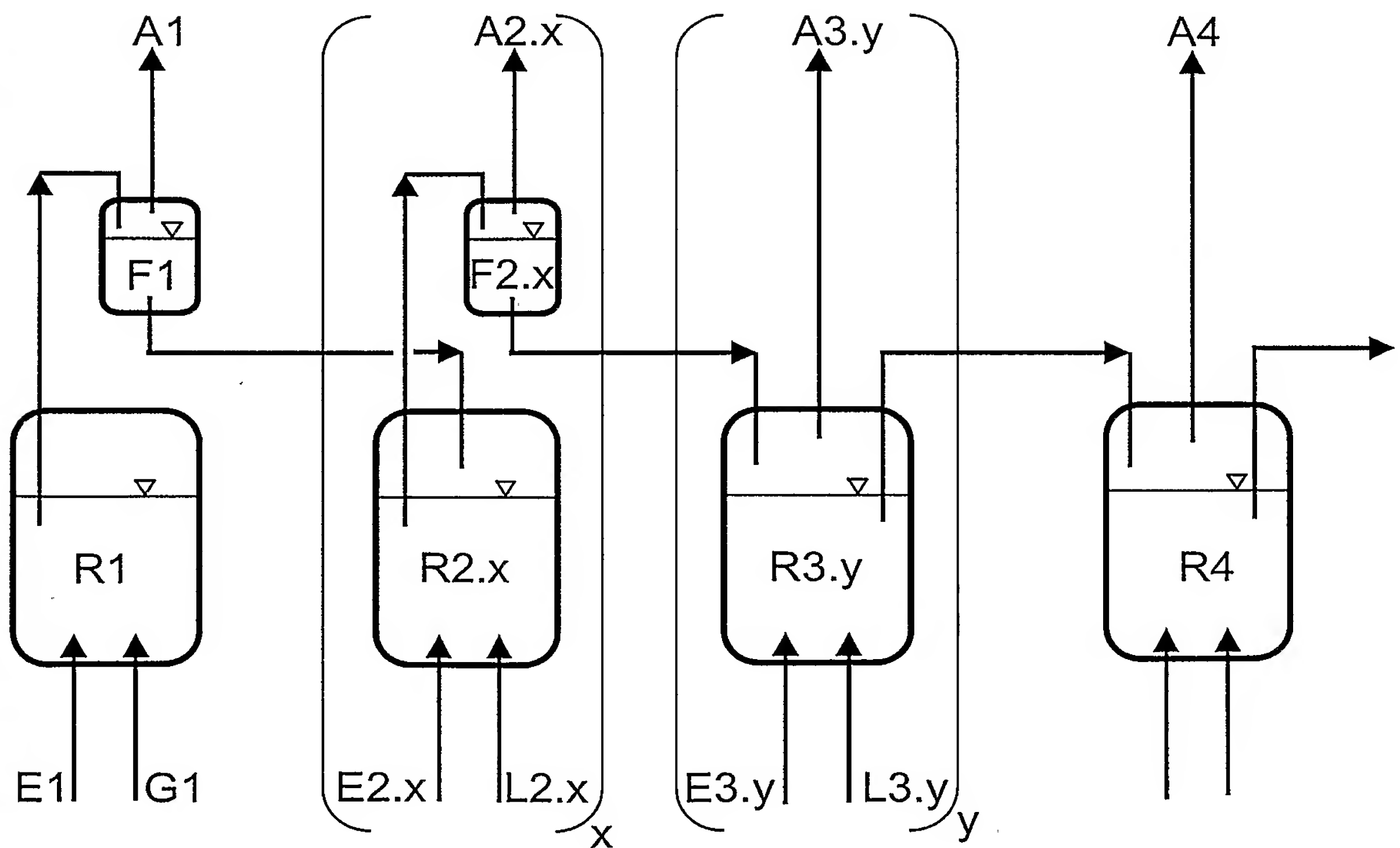
### 5 Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen in Suspension

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zum Herstellen von Polyolefinen mit bi- oder multimodaler Molmassenverteilung in wenigstens zwei hintereinander geschalteten Reaktoren R1, R2.x, R3.y, in denen unterschiedliche Reaktionsbe-  
10 dingungen eingestellt werden, in Suspension. Dabei werden die aus allen hintereinander geschalteten Reaktoren austretenden Abgase A1, A2.x, A3.y, A4 und A5 zunächst gesammelt, die gesammelten Abgase werden dann in einer Kompression 10 verdichtet, die verdichteten Abgase werden anschließend gekühlt und das Kühlgut wird in eine gasförmige und eine flüssige Fraktion getrennt. Dann werden die  
15 getrennten Fraktionen an unterschiedlichen Stellen wieder in das Polymerisationsverfahren zurückgeführt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lässt sich der Gesamtumsatz der Polymerisation, bezogen auf eingesetztes Monomer und Comonomer, überraschend steigern.

20

\* \* \* \*

FIG.1



# FIG.2A

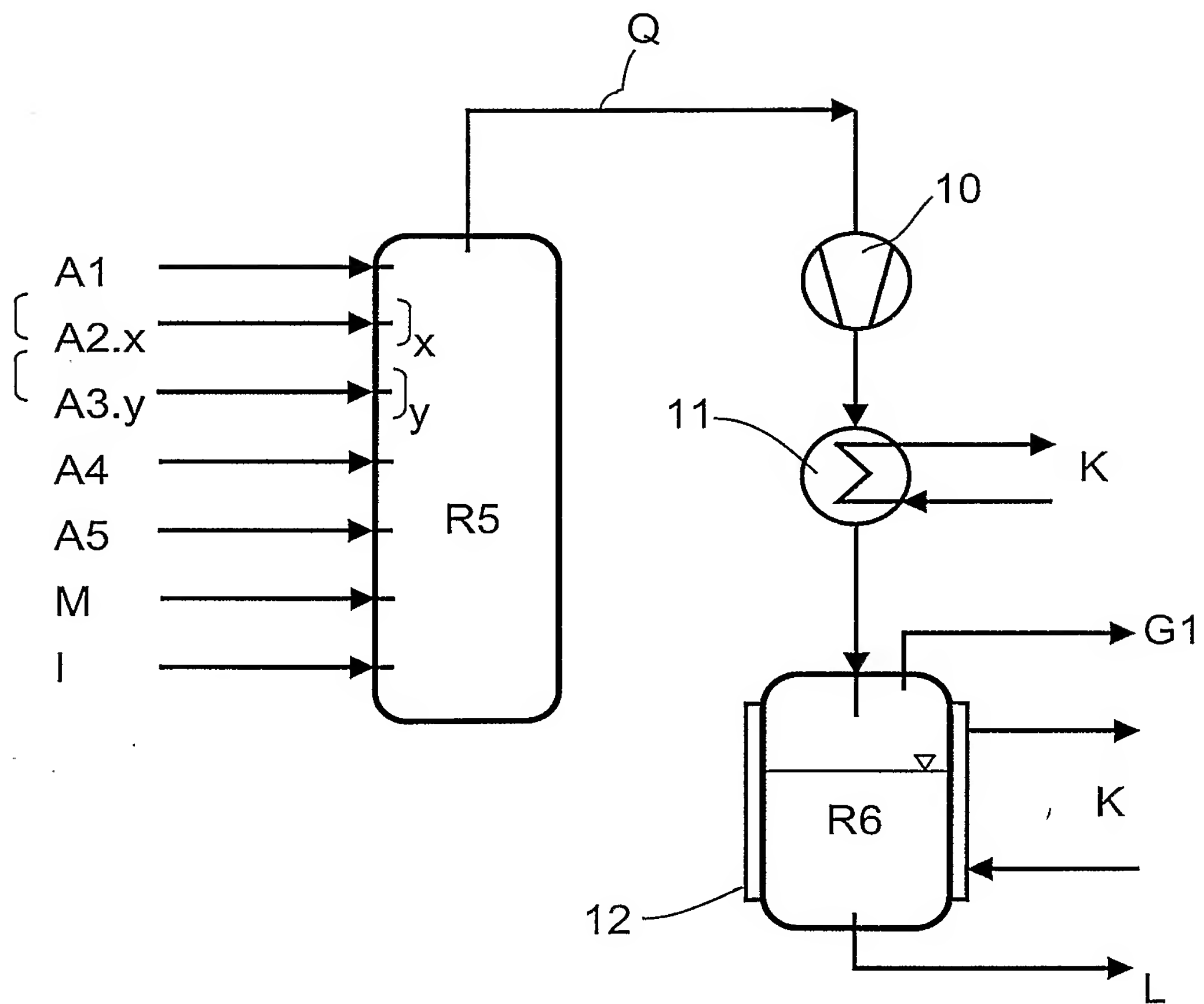
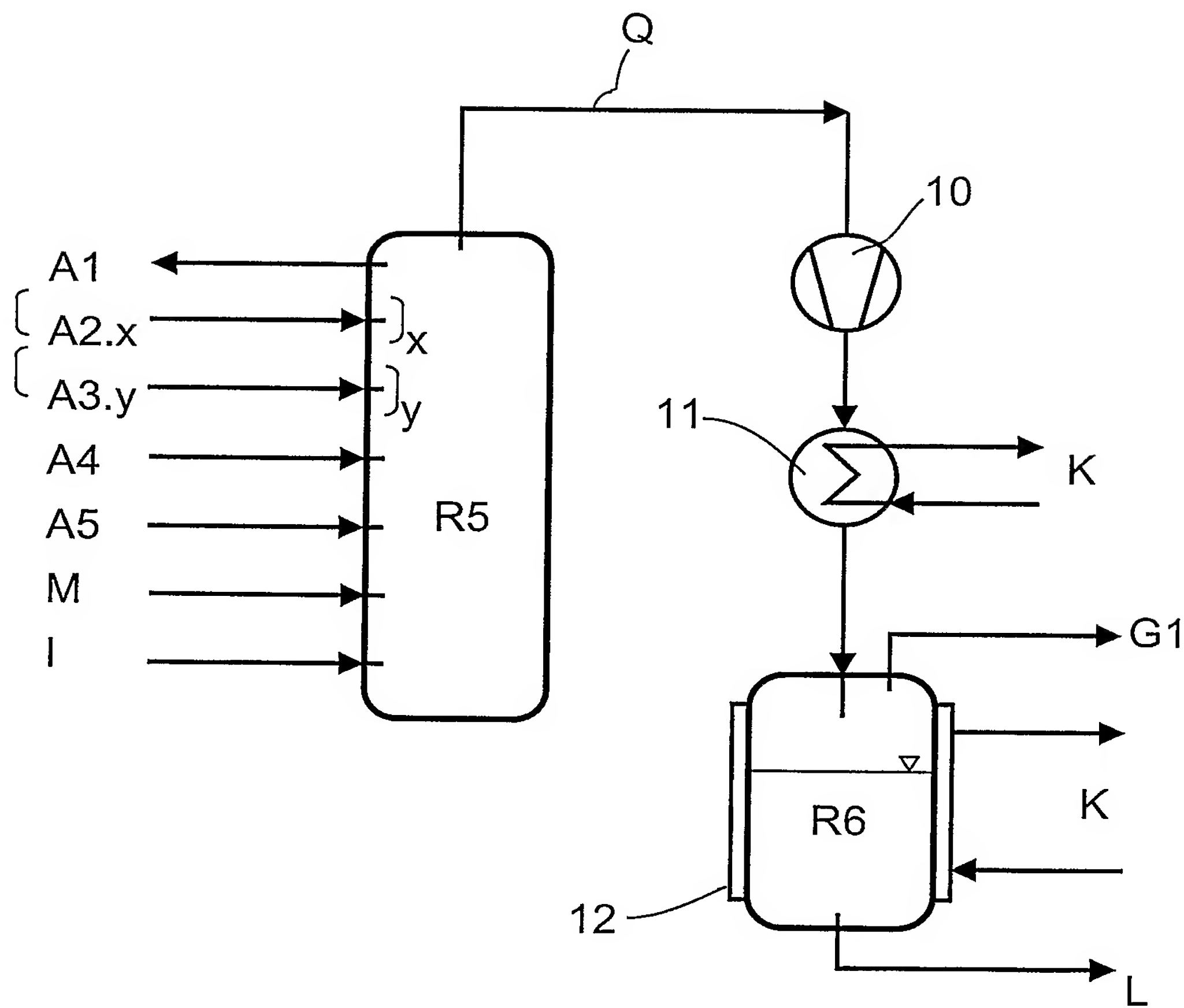
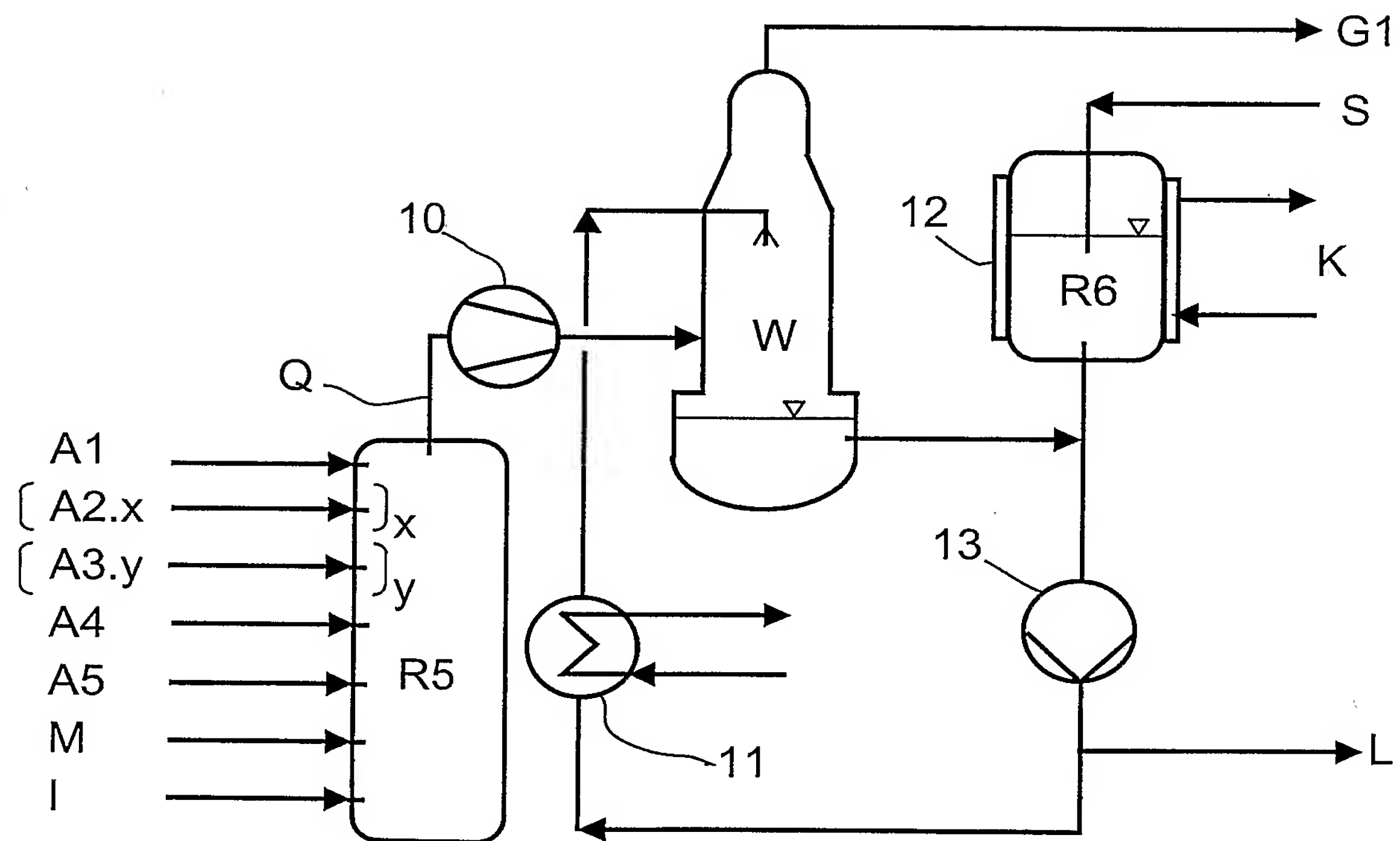




FIG.2B



# FIG.2C



# FIG.2D

